

aufgenommen und mit frisch gefälltem Silberoxyd digeriert. Die filtrierte Lösung wurde erst mit 2 g KOH und dann mit einer 3-proz.  $\text{KMnO}_4$ -Lösung in Portionen zu je 5 ccm erst bei 15—20°, dann bei 50° versetzt, bis innerhalb von  $1\frac{1}{2}$  Stdn. keine Entfärbung eintrat. Durch Einleiten von Schwefeldioxyd wurde der Braunstein in Lösung gebracht, konz. HCl zugefügt und mit Äther im Extraktor ausgezogen. Der Äther-Rückstand wurde mit  $\text{CaCl}_2$  von Oxal-säure befreit und dann nach dem Ansäuern neuerdings mit Äther ausgezogen.

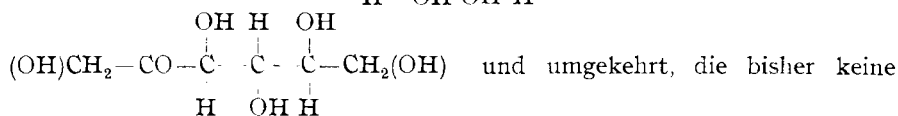
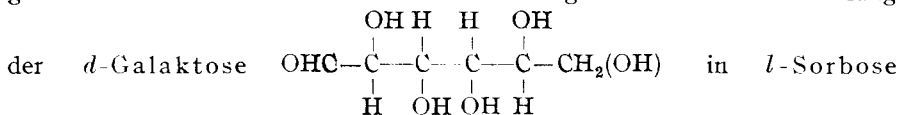
Der so erhaltene Extrakt wurde bei 0.01 mm Druck destilliert. Zwischen 170—190° ging wenig (0.0083 g) einer bald zu Krystallen erstarrenden Verbindung über. Diese schmolz nach mehrfachem Umlösen aus absolutem Äther und darauffolgender Sublimation zwischen 190—193° und gab im Gemisch mit dem Anhydrid der synthet. Iso-kotarnsäure (3.4-Methy-lendioxy-5-methoxy-phthalsäure) keine Schmelzpunkts-Erniedrigung.

#### 104. C. Neuberg: Über die Anwendung der Doppelbindungs-Regel auf Fragen der Zucker-Chemie.

[Aus d. Kaiser Wilhelm-Institut für Biochemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 15. Februar 1935.)

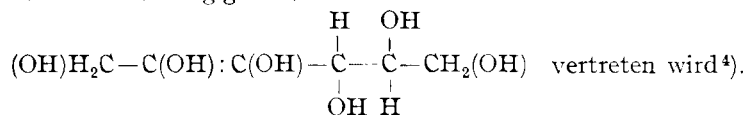
Jüngst hat O. Schmidt<sup>1)</sup> wichtige und lehrreiche Betrachtungen über die experimentellen Unterlagen der Doppelbindungs-Regel angestellt und dafür auch die Umlagerungserscheinungen in der Reihe der 6-Kohlenstoffzucker herangezogen. Die Frage soll nicht erörtert werden, ob die von ihm erwähnten biochemischen Umsetzungen, die sich zumeist an den Zuckerphosphorsäure-estern abspielen, unter denselben Gesichtspunkten beurteilt werden können; denn gerade durch die Phosphorylierung werden im Molekülgefüge Zustände geschaffen, die bei den unveresterten Kohlenhydraten nicht vorhanden sind. In dem vom Verfasser zitierten Schema der Zucker-Spaltung war, soweit unsere eigenen Ausführungen in Betracht kommen, die Beteiligung der Phosphorsäure mit voller Absicht nicht skizziert, um das Bild zu vereinfachen<sup>2)</sup>. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die von Schmidt abgelehnte intermediäre Verlagerung von Doppelbindungen zwischen das zweite und dritte Kohlenstoffatom der Zucker, d. h. die Ausbildung von 2.3-Dienolen, in einem besonders ausgeprägten Falle experimentell begründet ist. Es handelt sich um die seit langem bekannte Umwandlung



<sup>1)</sup> B. 68, 60 [1935].

<sup>2)</sup> s. C. Neuberg, in Oppenheimers Handb. d. Biochemie, 2. Aufl., II, 442 [1924].

bessere Erklärung gefunden hat, als implicite schon ihre Entdecker Lobry de Bruyn und van Ekenstein gegeben haben<sup>3)</sup> und deren Grundlage in den einschlägigen Lehrbüchern durch die Annahme des 2.3-Dienols



Der Durchgang durch Zwischenstufen mit Doppelbindungen zwischen dem 2. und 3. Kohlenstoffatom gilt auch als bester Weg zur Erklärung verschiedener anderer Umlagerungen von Kohlenhydraten und ihren Säuren, so für die Entstehung von Furfurol aus den Pentosen<sup>5)</sup>, für die von Ascorbinsäure und ihren Homologen<sup>6)</sup>, für die Zerreiβung der Hexosen-Kette zwischen dem 2. und 3. Kohlenstoffatom, die z. B. zur Zerteilung der Galaktose in Glykolaldehyd und Tetrose führt<sup>7)</sup>.

### 105. C. Mannich und Franz Veit: Über Derivate des Bispidins.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Februar 1935.)

Vor einiger Zeit haben C. Mannich und Paul Mohs<sup>1)</sup> eine Synthese für ein neues bi-cyclisches Ringsystem angegeben, in dem zwei Piperidin-Ringe miteinander kondensiert sind und welches daher den Namen „Bispidin“ erhalten hat. Die damals dargestellten Derivate waren durch zwei aromatische Reste substituiert. Wir haben nunmehr aliphatisch substituierte Abkömmlinge hergestellt und daran die Stabilitäts-Verhältnisse des Doppelringes untersucht. Weiter haben wir ein neues tri-cyclisches System erhalten, in welchem zwei Piperidin-Ringe mit einem Pyrrolidin-Ring kondensiert sind. Als Ausgangsmaterial dienen Piperidon-dicarbonsäure-ester vom Typus I; sie sind leicht aus Aceton-dicarbonsäure-ester, Acetaldehyd und den Salzen primärer aliphatischer Amine erhältlich<sup>2)</sup>. Bringt man den — in Wasser unlöslichen — Ausgangsstoff (I) mit einer wäßrigen Lösung von Formaldehyd und salzsaurem Methylamin (oder Allylamin, Phenäthylamin) zusammen, so geht er rasch in Lösung; Kaliumcarbonat fällt sodann das Bispidin-Derivat (II) in einer Ausbeute von 70% aus. Der Formaldehyd scheint bei dieser Synthese durch andere Aldehyde nicht ersetzbar zu sein. Von den dargestellten Substanzen ist der 3.6.7.8-Tetramethyl-9-oxo-

<sup>3)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **16**, 262 [1897] u. **19**, 1 [1899]; s. auch J. U. Nef, A. **403**, 212 [1914], der bestätigt hat, daß die Reaktion in erheblichem Ausmaße eintritt.

<sup>4)</sup> z. B. Victor Meyer-Jacobson, 2. Aufl., I, 2, S. 983.

<sup>5)</sup> C. D. Hurd u. L. L. Isenhour, C. **1932**, I 2017.

<sup>6)</sup> F. Micheel, Ztschr. angew. Chem. **46**, 533 [1933]; K. Maurer u. B. Schiedt, B. **66**, 1054 [1933]; Th. Reichstein u. Mitarb., Helv. chim. Acta **17**, 311, 510, 1003 [1934]; vergl. auch H. Kiliani, B. **65**, 1272 [1932].

<sup>7)</sup> J. U. Nef, A. **403**, 216 [1914].

<sup>1)</sup> B. **63**, 608 [1930].

<sup>2)</sup> C. Mannich, Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmazeut. Ges. **272**, 332 [1934].